

特開平10-106358

(43) 公開日 平成10年(1998) 4月24日

(51) Int.Cl.⁸

識別記号

F I

H 0 1 B 3/44

H 0 1 B 3/44

F

G

3/42

3/42

C

9/00

9/00

A

// C 0 8 F 299/02

C 0 8 F 299/02

審査請求 未請求 請求項の数19 O L (全 13 頁) 最終頁に続く

(21) 出願番号

特願平9-165868

(22) 出願日

平成9年(1997) 6月23日

(31) 優先権主張番号

9 6 8 3 0 3 5 8. 6

(32) 優先日

1996年6月21日

(33) 優先権主張国

イタリア (I T)

(71) 出願人 591011856

ピレリー・カビ・エ・システム・ソチエ

タ・ベル・アツィオーニ

Pirelli Cavi e Sist

emi S. p. A

イタリア国 20126 ミラノ, ヴィアー

レ・サルカ 222

(72) 発明者 フランコ・ベルツォッティ

イタリア共和国ミラノ, レーニャノ, ヴィ

ア・リグリア 18

(74) 代理人 弁理士 社本 一夫 (外5名)

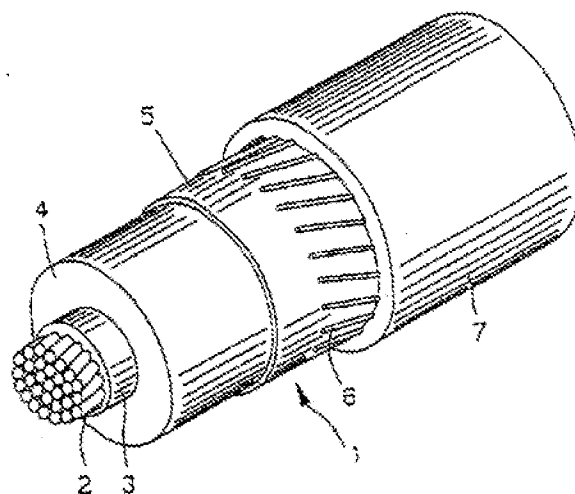
最終頁に続く

(54) 【発明の名称】 水トリー抵抗性絶縁用組成物

(57) 【要約】

【課題】 水中での電気的劣化による水トリーの生成を有効に抑える添加剤を含む改善された電気絶縁性高分子組成物を提供する。

【解決手段】 エチレンオキシド単位などの親水性部分、プロピレンオキシド単位などの（ポリオレフィンと相溶性のある）相溶性部分を有し、さらにその親水性部分が、高分子絶縁層中で適当な移動度を有するような添加剤、例えば、エチレンオキシド/プロピレンオキシド-ブロック共重合体を含んでなる添加剤、をポリオレフィンに配合し、さらに望ましくは、その添加剤分子の一端をポリオレフィンにグラフトして電気絶縁性高分子組成物を調製する。この電気絶縁性高分子組成物を電気ケーブルなどの電気装置の絶縁層として使用すれば、水トリーの生成が抑えられる。



【特許請求の範囲】

【請求項1】 主成分としてポリオレフィンを含む電気絶縁性組成物を含んでなる少くとも一つの高分子絶縁層を有する電気装置であって、

その電気絶縁性組成物が、(a) 該高分子絶縁層中で、所定の吸収範囲内で水の吸収を誘起する親水性部分、

(b) 水との接触により起きる添加剤の損失を所定の損失値より小さくするための、該ポリオレフィンと相溶性である部分、および(c) その添加剤の親水性部分が該絶縁性組成物中で拡散する水分子に効果的に到達しそして結合することを可能にするのに適した移動度、を有する、有効量の水トリ－抵抗性添加剤を含んでなることを特徴とし、A E I C C S 5 - 9 4 による120日加速水トリ－劣化試験で約35kV/mmより大きい残留絶縁破壊強さを有する、前記電気装置。

【請求項2】 前記電気絶縁性組成物の水分含有量が、同じように劣化させた同じ純粋なポリオレフィンの吸水量より少くとも10%大きく、且つ、80℃で100%の相対湿度に100から400時間曝した場合の期間中の吸水量の増加が50%未満であることを特徴とする、請求項1に記載の電気装置。

【請求項3】 前記吸水性が、該電気絶縁性組成物の水分含有量が、80℃で100%の相対湿度に400時間曝した後で10,000ppm未満であるような吸水性であることを特徴とする、請求項1に記載の電気装置。

【請求項4】 前記移動度が、75°未満の、該高分子絶縁層と水との接触角に対応することを特徴とする、請求項1に記載の電気装置。

【請求項5】 前記接触角が、70°未満であることを特徴とする、請求項4に記載の電気装置。

【請求項6】 前記添加剤の損失が、A E I C C S 5 - 9 4 による120日加速水トリ－劣化試験後で約20重量%以下であることを特徴とする、請求項1に記載の電気装置。

【請求項7】 前記ポリオレフィンが、低、中および高密度ポリエチレン、直鎖低密度ポリエチレン、エチレン-酢酸ビニル共重合体、エチレン-アクリル酸エチル共重合体、エチレン-アクリル酸メチル共重合体、エチレン-メタクリル酸エチル共重合体、エチレン-プロピレン共重合体、エチレン-プロピレン-ジエン三元共重合体、ポリプロピレン、およびそれらの混合物から成る群から選ばれることを特徴とする、請求項1に記載の電気装置。

【請求項8】 主成分としてポリオレフィンを含む電気絶縁性組成物を含んでなる少くとも一つの高分子絶縁層を有する電気装置であって、該高分子絶縁層が、(a) 極性部分から成る親水性部分、(b) 疎水性部分およびグラフトし得る部分から選ばれる、該ポリオレフィンと相溶性である部分、を有する、有効量の水トリ－抵抗性添加剤を含んでなることを

特徴とする電気装置。

【請求項9】 その添加剤が、その分子中に約30%以上の酸素原子を含み、そしてその極性単位が、直鎖アルケンオキシド単位であることを特徴とする請求項8に記載の電気装置。

【請求項10】 その直鎖アルケンオキシドが、エチレンオキシドである請求項9に記載の電気装置。

【請求項11】 その相溶性部分が、脂肪族、芳香族または低極性単位であることを特徴とする請求項8に記載の電気装置。

【請求項12】 その相溶性部分が、ヒンダード・アルケンオキシドであることを特徴とする請求項10に記載の電気装置。

【請求項13】 その相溶性部分が、プロピレンオキシドであることを特徴とする請求項11に記載の電気装置。

【請求項14】 その添加剤が、エチレンオキシド/プロピレンオキシド-ブロック共重合体であることを特徴とする請求項13に記載の電気装置。

【請求項15】 その添加剤中のエチレンオキシド部分が、35から95重量%であることを特徴とする請求項14に記載の電気装置。

【請求項16】 その添加剤中のエチレンオキシド部分が、50から80重量%であることを特徴とする請求項15に記載の電気装置。

【請求項17】 その相溶性部分が、該ポリオレフィンにグラフトし得る基であることを特徴とする請求項8に記載の電気装置。

【請求項18】 そのグラフトし得る基が、不飽和脂肪族単位であることを特徴とする請求項17に記載の電気装置。

【請求項19】 そのグラフトし得る基が、アリル含有基であることを特徴とする請求項18に記載の電気装置。

【請求項20】 その相溶性部分とその親水性部分とが、低極性基に化学的に連結していることを特徴とする請求項8に記載の電気装置。

【請求項21】 その相溶性部分とその親水性部分とが、アミノ基に化学的に連結していることを特徴とする請求項20に記載の電気装置。

【請求項22】 そのアミノ基がエチレンジアミンであることを特徴とする請求項21に記載の電気装置。

【請求項23】 前記水トリ－抵抗性添加剤の有効量が、約0.05%～約10重量%であることを特徴とする請求項1に記載の電気装置。

【請求項24】 前記水トリ－抵抗性添加剤の有効量が、約0.2%～約1重量%であることを特徴とする請求項23に記載の電気装置。

【請求項25】 主成分としてポリオレフィン類から選ばれた高分子組成物を含んでいる電気絶縁性組成物であ

って、
該組成物が、(a) 該組成物中で、所定の吸収範囲内で水の吸収を誘起する親水性部分、(b) 水との接触により起きる該組成物からの添加剤の損失を所定の損失値より小さくするための、該組成物と相溶性である部分、および(c) その添加剤の親水性部分が該絶縁性組成物中で拡散する水分子に効果的に到達しそして結合することを可能にするのに適した移動度を有する親水性部分、を有する、有効量の高分子添加剤をさらに含んでいることを特徴とし、それによって、水中での30日加速劣化試験での、その絶縁組成物の電気絶縁破壊強度の減衰が30%未満になる、前記電気絶縁組成物。

【請求項26】 前記加速劣化が、半導電性層を有する板状試料で、70℃で、5kW/mmの電気的応力下で測定されることを特徴とする請求項25に記載の電気絶縁性組成物。

【請求項27】 前記吸水性が、その組成物の水分含有量が、同じように劣化させた純粋な高分子組成物の水分含有量より少くとも10%大きく、且つ、80℃で100%の相対湿度に100から400時間曝した場合の期間中の吸水量の増加が50%未満であることを特徴とする、請求項25に記載の電気絶縁性組成物。

【請求項28】 前記吸水性が、80℃で100%の相対湿度に400時間曝した後でのその組成物の水分含有量が、10,000ppm未満であるような吸水性であることを特徴とする、請求項25に記載の電気絶縁性組成物。

【請求項29】 前記移動度が、75°未満の、該高分子絶縁層と水との接触角に対応することを特徴とする、請求項25に記載の電気絶縁性組成物。

【請求項30】 前記接触角が、70°未満であることを特徴とする、請求項29に記載の電気絶縁性組成物。

【請求項31】 前記加速劣化試験における該添加剤の損失が、6か月の劣化後で約30重量%を超えないことを特徴とする、請求項25に記載の電気絶縁性組成物。

【請求項32】 前記高分子組成物が、低、中および高密度ポリエチレン、直鎖低密度ポリエチレン、エチレン-酢酸ビニル共重合体、エチレン-アクリル酸エチル共重合体、エチレン-アクリル酸メチル共重合体、エチレン-メタクリル酸エチル共重合体、エチレン-プロピレン共重合体、エチレン-プロピレン-ジエン三元共重合体、ポリプロピレン、およびそれらの混合物から成る群から選ばれることを特徴とする、請求項25に記載の電気絶縁性組成物。

【請求項33】 親水性部分が極性単位から成ることを特徴とする、請求項25に記載の電気絶縁性組成物。

【請求項34】 その極性単位が、直鎖のアルケンオキシド単位であることを特徴とする、請求項33に記載の電気絶縁性組成物。

【請求項35】 その直鎖アルケンオキシドがエチレン

オキシドである請求項34に記載の電気絶縁性組成物。

【請求項36】 その疎水性部分が、脂肪族、芳香族または低極性単位であることを特徴とする請求項25に記載の電気絶縁性組成物。

【請求項37】 その疎水性部分が、ヒンダードアルケンオキシドであることを特徴とする請求項36に記載の電気絶縁性組成物。

【請求項38】 その疎水性部分が、プロピレンオキシドであることを特徴とする請求項37に記載の電気絶縁性組成物。

【請求項39】 その添加剤が、エチレンオキシド/プロピレンオキシド-ブロック共重合体を含んでなることを特徴とする請求項38に記載の電気絶縁性組成物。

【請求項40】 その添加剤中のエチレンオキシド部分が、35~95重量%であることを特徴とする請求項39に記載の電気絶縁性組成物。

【請求項41】 その添加剤中のエチレンオキシド部分が、40~90重量%であることを特徴とする請求項40に記載の電気絶縁性組成物。

【請求項42】 その添加剤中のエチレンオキシド部分が、50~80重量%であることを特徴とする請求項41に記載の電気絶縁性組成物。

【請求項43】 該添加剤の有効量が、約0.05%~約10重量%であることを特徴とする請求項25に記載の電気絶縁性組成物。

【請求項44】 該添加剤の有効量が、約0.2%~約1重量%であることを特徴とする請求項41に記載の電気絶縁性組成物。

【請求項45】 主成分としてポリオレフィンを含む高分子絶縁層を有する電気装置中における水トリ-の成長を抑えるための方法であって、(a) 該装置に添加剤を加え、(b) 該添加剤の少くとも一部分を動かし、そして該高分子絶縁材層中を拡散する水と接触させ、(c) 拡散する水がその添加剤の親水性部分に結合するようにし、そして(d) 該添加剤を該高分子絶縁材層に結合させることを含んでなることを特徴とする、前記方法。

【請求項46】 前記添加剤の少くとも一部分を動かし、そして拡散する水と接触させることが、前記高分子絶縁材層内で添加剤を実質的に自由に動かすこと含んでなることを特徴とする請求項45に記載の水トリ-の成長を抑える方法。

【請求項47】 前記添加剤を前記高分子絶縁材層に結合させることが、疎水性分子部分を有する添加剤を用意することを含んでなることを特徴とする請求項46に記載の水トリ-の成長を抑える方法。

【請求項48】 前記添加剤を前記高分子絶縁材層に結合させることが、該添加剤を該高分子絶縁材層にグラフトすることを含んでなることを特徴とする請求項45に記載の水トリ-の成長を抑える方法。

【請求項49】 前記添加剤の少くとも一部分を動か

し、そして拡散する水と接触させることが、前記高分子絶縁材層にグラフトした添加剤を提供することおよび、該グラフト部位から空間的にはなれた該親水性部位を有することを含んでなることを特徴とする請求項48に記載の水トリーの成長を抑える方法。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【発明の属する技術分野】本発明は、改善された電気絶縁組成物に関する。さらに詳細には、本発明は水の存在時に有効に使用できる電気的絶縁に関する。特に、本発明は、水トリー（water trees）の生成を最小に抑えることにより、最後まで高い絶縁破壊強さを保持する改善された電気絶縁組成物に関する。

【0002】本発明はさらに、高分子電気絶縁組成物中での水トリーの生成を防ぐ方法に関する。本発明は、さらにまた湿度の存在時に水トリーを防ぐのに有効な絶縁組成物を含む電力ケーブルに関する。

【0003】

【発明の背景】電気機器、例えば、電力ケーブルは水の存在下若しくは、水と直接接して使用されることがよくある。電気機器、特に電力ケーブルが水の存在下で操作される場合、その装置を取囲みそして絶縁するために用いられる電気絶縁組成物が水によって劣化されることがよくある。かくして、中および高電圧ケーブルは、“水トリー劣化”（“water treeing”）のようなこの技術分野で知られている機構により誘電破壊を起し易い。

【0004】本明細書では、中電圧電力ケーブルとは、約1から約70kVまでの範囲の電圧で作動するケーブルのことを意味し、高電圧電力ケーブルとは、約70kV以上の電圧で作動するケーブルのことを意味する。中および高電圧電力ケーブルは、普通、二つの基本設計で組立てられている。所謂“乾燥設計”では、鉛のような金属シース（外装）がそのケーブル絶縁物を取囲み、それによって、そのケーブル絶縁物は、常に完全に乾燥した状態で存在することが保証される。もう一つの所謂“湿潤設計”では、重合体シースがそのケーブル絶縁物を取囲んでおり、金属シースと異なり、その重合体シースは外部環境から、そのケーブル絶縁材層への水の拡散を完全には防ぐことができない。

【0005】この“湿潤設計”の第2ケーブル設計では、このケーブルが電気的応力の存在下で、水若しくは環境中に含まれている水分に曝されると、電気絶縁破壊強さの低下が常に観測される。

【0006】この湿潤条件下での絶縁物の電気的性質の低下は、この技術分野で“水トリー劣化”と呼ばれている現象に因ると信じられる。

【0007】水トリー劣化とは、樹のような外観を有する微細な溝若しくは管の生成に至る絶縁体の破壊過程のことである。水トリーは、水が貯蔵されている領域、例

えば絶縁材料中の欠陥で始まり、この電気絶縁体に電場が加えられると大きくなっていく。機器の操作時に早期の絶縁破壊を防ぐために、電気機器を取囲む絶縁体中における水トリーの生成を最小に抑えることが必要になる。

【0008】

【従来技術】従来法の絶縁材料は、水と結合して、その絶縁体内に局部的に水の濃度が高くなるのを避ける材料を添加することにより改質されることがよくある。

【0009】水トリーの生成を最小に抑えるか防ぐことにより絶縁破壊を最小に抑えるか、若しくは防ぐ試みにおいて、多くの添加剤が提案されている。

【0010】この現象の一般的考察およびこれら添加剤の例は、米国特許第3,499,791号明細書【発明者マロニー（Maloney）】、第3,956,420号明細書【発明者カトウ達（Kato et al.）】、第3,795,646号明細書【発明者マックケンジー ジュニア（MacKenzie Jr.）】、第4,206,260号明細書【発明者マックマーホン（McMahon）】、第4,370,517号明細書【発明者ソーマ達（Soma et al.）】、および第4,293,459号明細書【発明者アーバン達（Urban et al.）】、の中にみられる。

【0011】米国特許第4,305,849号明細書に記載されている、一つの従来技術の絶縁材料は、ポリエチレングリコールをポリオレフィン系絶縁材料と組合せている。ポリエチレングリコールは、親水性である一方、水を引きつけるという不便さを持ち、それは、非極性のポリエチレンのような絶縁性ポリオレフィンとの相溶性が悪い。その小さい相溶性のために、ポリエチレングリコールはポリオレフィン絶縁材全体に小滴として分散されると信じられ、これらの小滴は、その絶縁体内を拡散する任意の水に対する吸引点として作用する。水がその添加剤の周囲に蓄積されて来ると局部的に水の濃度の大きい領域が発生し、それら自身が欠陥になり得る。

【0012】従って、ポリエチレングリコールの添加は、水トリーの発生を遅らせる一方で、普通、一定期間後に絶縁体中に見いだされる水トリーの数を全体として増加させることになる。

【0013】米国特許第4,305,849号明細書に述べられているように、ポリプロピレングリコールのような低親水性、若しくは疎水性の材料は絶縁体中の水トリーの生成を防止しない。

【0014】

【発明が解決しようとする課題】本発明は、水中での電気的劣化による水トリーの生成を有効に抑える添加剤を含む改善された電気絶縁性重合体組成物を提供することである。

【0015】さらに本発明は、上記電気絶縁性重合体組

成物を組み込んだ電気装置を提供することである。

【0016】本発明の別の目的は、高分子絶縁層を有する電気装置における水トリ-の成長を抑える方法を提供することである。

【0017】

【課題を解決するための手段】本発明は、電気絶縁体内に添加剤として、親水性、疎水性およびその絶縁材料内での移動性を併有する材料を含有させることにより、従来技術の組成物に比べて有意な改善点を提供する。

【0018】本発明の一つの態様に従って、以下の性質を所有する添加剤を用いることにより改善された水トリ-劣化抵抗性が得られることが見いだされた：即ち、

- 1) ポリオレフィンに水分子を結合させ、そしてその材料中で水分子が拡散するのを防ぐのに十分な親水性、
- 2) 添加剤の損失または塊状化を防ぎ、そのマトリックス中で、拡散した水の均一な分布を維持するために十分なポリオレフィンとの相溶性、および、
- 3) その添加剤の親水性部分が拡散する水分子に効果的に到達し、そして結合することを可能にするのに適した、その親水性部分の重合体マトリックス内での移動性。

【0019】本発明のさらなる利点は、その一部は以下の説明の中に示されるであろうし、そして一部はその説明から明らかになるであろうし、または本発明を実施することにより習得されるであろう。本発明の利点は、特許請求の範囲に特に指示した手段および組合せによって実現され、そして達成される。

【0020】第1の態様では、本発明は少なくとも一つの重合体絶縁材層を有する電気装置に関し、該層は、主成分としてポリオレフィンを含む電気絶縁材組成物を含んでなり、そのポリオレフィンは、

一該重合体絶縁材層中で、所定の吸収範囲内で水の吸収を誘起する親水性部分、

一水との接触により起きる添加剤の損失を所定の損失値より小さくするための、該ポリオレフィンと相溶性である部分、および

一その添加剤の親水性部分が該絶縁性組成物中で拡散する水分子に効果的に到達しそして結合することを可能にするのに適した移動度、に対応する該親水性部分の移動度、を有する、有効量の水トリ-抵抗性添加剤を含んでなることを特徴とし、該重合体絶縁材層は、AECSS5-94による120日加速水トリ-劣化試験後に約35kV/mmより大きい残留絶縁破壊強度を有する。

【0021】さらなる態様で、本発明は、ポリオレフィンから成る群から選ばれる重合体組成物を主成分として含む電気絶縁性組成物に関し、該組成物は、

一所定の吸収範囲内で該組成物中で水の吸収を誘起する親水性部分、

一水との接触による該組成物からの添加剤の損失を、所定の損失値より小さくするための、該組成物と相溶性で

ある部分、および

一その添加剤のその親水性部分が該絶縁性組成物中で拡散する水分子に効果的に到達しそして結合することを可能にするのに適した移動度を有する該親水性部分、を有し、その絶縁材組成物での絶縁破壊強度の減衰を、水中での30日加速劣化試験後に30%未満にするような、有効量の高分子添加剤をさらに含んでいることを特徴とする。

【0022】特に、該所定の水分吸収範囲は、該電気絶縁材組成物の水分含有量が、同じように劣化させた同じ純粋なポリオレフィンの吸水量より少くとも10%大きく、且つ、80℃で100%の相対湿度に100から400時間曝した場合の期間中の吸水量の増加が50%未満であるような範囲である。

【0023】さらに、該吸水性は、該電気絶縁性組成物の水分含有量が、80℃で100%の相対湿度に400時間曝した後で10,000ppm未満であるような吸水性である。

【0024】特に、水との接触による該添加剤の損失は、AECSS5-94による120日促進水トリ-劣化試験後に約20重量%を超えない。

【0025】特に、該移動度は、前以て選定された角度より小さい、該組成物の水との接触角に対応し：さらに特定すれば、該接触角は、75°未満、そして望ましくは、70°未満である(ASTM D724-45に従い、紙の代わりに縁材体を使用する)。

【0026】該ポリオレフィンは、低、中および高密度ポリエチレン、直鎖低密度ポリエチレン、エチレン-酢酸ビニル共重合体、エチレン-アクリル酸エチル共重合体、エチレン-アクリル酸メチル共重合体、エチレン-メタクリル酸エチル共重合体、エチレン-プロピレン共重合体、エチレン-プロピレン-ジエン三元共重合体、ポリプロピレン、およびそれらの混合物から選ばれるのが望ましい。

【0027】望ましい一つの態様で、親水性部分は、極性単位、望ましくは、直鎖のアルケンオキシド単位そして、より望ましくは、エチレンオキシドから作られる。

【0028】望ましい一つの態様で、相溶性部分は、脂肪族、芳香族若しくは、低極性単位、望ましくはヒンダード・アルケンオキシドから作られ、そしてより望ましくは、その相溶性部分はプロピレンオキシドである。

【0029】最も望ましくは、その添加剤は、その中でエチレンオキシド部分が、50から80重量%であるチレンオキシド/プロピレンオキシド-ブロック共重合体である。

【0030】もう一つの代替の態様では、その相溶性部分は該ポリオレフィンにグラフトし得る基であり、そして望ましくは、不飽和脂肪族単位、特にアリル含有基である。

【0031】もう一つの望ましい態様では、その相溶性

部分と親水性部分は、低極性基、望ましくは、アミノ基、特にエチレンジアミンに化学的に結合している。

【0032】望ましくは、水トリー抵抗性添加剤の有効量は、約0.1から約10重量%、そして最も望ましくは、約0.2から約0.5重量%である。

【0033】さらなる態様では、本発明は、主要成分としてのポリオレフィンを含む高分子絶縁材層を有する電気装置中での水トリーの成長を抑える方法に関し、この方法は、

- 一該装置に添加剤を加え、
- 一該添加剤の少くとも一部分を動かし、そして該高分子絶縁材層中を拡散する水と接触させ、
- 一拡散する水がその添加剤の親水性部分に結合するようにし、そして
- 一該添加剤を該高分子絶縁材層に結合させることを含んでなることにより特性化される。

【0034】この方法の望ましいひとつの態様では、該添加剤の少くとも一部分を動かしそして拡散する水と接触させることには、添加剤を該高分子絶縁層中を実質的に自由に移動させることを含んでおり、そして該添加剤を該高分子絶縁層に結合させることには、疎水性分子部分を有する添加剤を供給することを含んでいる。

【0035】もう一つの態様では、該添加剤を該高分子絶縁層に結合させることには、該添加剤を該高分子絶縁層にグラフトすることを含み、そして該添加剤の少くとも一部分を動かして拡散する水と接触させることには、該高分子絶縁層にグラフトしそしてそのグラフト位置から空間的に離れた親水性部分を持つ添加剤を提供することを含んでいる。

【0036】さらに細部は、添付された図面を参照して、次の詳細な説明から明らかになるであろう。

【0037】図1は、本発明の方法による電気ケーブルの透視図である。

【0038】この図で、絶縁電気ケーブル1は、導線2、内部副層3、電気絶縁層4、および外部副層5、金属スクリーン6、および外部シース若しくはジャケット7を含む。

【0039】導線2は、この技術分野で知られているように、標準的金属線から作られているのが望ましい。

導線の断面積
導線の直径
内部半導電層の外径
絶縁層の外径
外部半導電層の外径
外シースの直径

【0050】本発明の絶縁層4用の高分子電気絶縁性組成物は、主要成分として絶縁性重合体を有する。

【0051】本発明の絶縁性重合体は、例えばポリエチレンまたは、例えばプロピレン、ブテン-1、ヘキセン-1、オクテン-1、デセン-1、ノルボルネン、ブタ

【0040】内部および外部副層3および5は、従来技術の方法により、絶縁層4とは別に、若しくは同時に導線2に向かって押出成形するのに適したコンパウンドから作られているのが望ましい。

【0041】絶縁層4は、下に詳細に説明される本発明の方法による組成物で作られているのが望ましい。

【0042】内部副層3は、普通この技術分野では“導線シールド”と呼ばれ、その導線の回りで、電場を均一にするための電氣的半導電層である。

【0043】このシールド層を作る方法と材料はこの分野の習熟者には容易に明らかになるであろう。

【0044】本発明の方法によるケーブルで、その内部副層3は、橋架けポリエチレン-アルキルアクリレートをベースにして、それを半導電性（即ち、室温での抵抗値が $<5 \text{ オーム/m}$ である）にするためにカーボンブラックを充填したコンパウンドで作られているのが望ましい。

【0045】外部副層5は、普通、この技術分野では“絶縁シールド”と呼ばれ、半導電性の層であり、この層を作る方法と材料はこの分野の習熟者には容易に明らかになるであろう。

【0046】本発明の望ましい態様によるケーブルでは、その外部副層5は、EVA（エチレン-酢酸ビニル）をベースにして、それを半導電性にするためにカーボンブラックを充填したコンパウンドで作られている。

【0047】これらの層は、この技術分野の習熟者には良く知られているように、その導線の周囲を電場で取囲む（circumscribing）目的を有する。

【0048】半導電性の外層5の外側に、螺旋状に巻き付けられた電気伝導性のワイヤ若しくはテープから作られた金属スクリーン6、およびポリ塩化ビニル（PVC）若しくは熱可塑性ポリエチレン（PE）のシース或いはジャケット7がある。

【0049】一例として、1/0 AWG [米国電線番号（American Wire Gauge）]として規定されている、絶縁層の厚み：175ミル（4.45mm）、電圧8.7-15kV用、の中電圧ケーブルは、次の寸法を有する：

$= 53.5 \text{ mm}^2$
 $= 9.30 \text{ mm}$
 $= 10.10 \text{ mm}$
 $= 19.00 \text{ mm}$
 $= 21.00 \text{ mm}$
 $\approx 27.00 \text{ mm}$

ジエン、酢酸ビニル、アクリル酸エチル、アクリル酸メチル、アクリル酸イソブチルおよびメチルビニルエーテル、それらの混合物およびそれらの類似物から選ばれる共単量体を用いて製造される共重合体若しくは三元共重合体である。

【0052】本発明の方法で用いられる絶縁性重合体は、例えば、低、中および高密度ポリエチレン、直鎖低密度ポリエチレン、エチレン-酢酸ビニル共重合体、エチレン-アクリル酸エチル共重合体、エチレン-アクリル酸メチル共重合体、エチレン-メタクリル酸エチル共重合体、エチレン-プロピレン共重合体、エチレン-プロピレン-ジエン三元共重合体、ポリプロピレン、およびそれらの混合物およびその類似物から選ばれる。

【0053】本発明の目的のための直鎖低密度ポリエチレンには、例えば、この技術分野で、LLDPE（直鎖低密度ポリエチレン）、VLDPE（極低密度ポリエチレン）として知られている、0.86から0.93の範囲の密度を有する重合体が含まれる。

【0054】本発明で用いられる絶縁性重合体は橋架けされていても、いなくてもよい。

【0055】本発明で推奨される一つの絶縁性重合体は低密度ポリエチレン（LDPE）、より望ましくは、橋架けポリエチレン（XLPE）である。

【0056】本発明で用いられる望ましい絶縁性重合体の密度は、望ましくは約0.93 kg/L未満、より望ましくは約0.86と約0.93 kg/Lの間、そして最も望ましくは約0.92 kg/Lである。本発明の望ましい絶縁性重合体は、約0.02と約20 g/10分の間、より望ましくは約1と約4.0 g/10分の間、そして最も望ましくは約2.0 g/10分、のメルトフローインデックスを有する。

【0057】上述の絶縁性重合体は、本発明の望ましい電気絶縁組成物中の主成分を構成する。本発明の望ましいケーブル絶縁組成物は、約0.01から約10重量%まで、より望ましくは約0.1から約3重量%まで、最も望ましくは約0.2から約1重量%までの量の耐トリリー劣化添加剤を含んでいる。

【0058】本発明の方法による添加剤は、1) 親水性部分、2) 相溶性部分、および3) その親水性部分を水分子に有効に近付けて結合させることを可能にする移動度、を有する。

【0059】本明細書で用いられる相溶性部分とは、その分子の疎水性部分若しくは、その絶縁性重合体にグラフトし得る部分のことである。

【0060】本発明の目的における疎水性部分とは、その添加剤をその絶縁性重合体に分散させるか、混合した時、その添加剤を、その絶縁材を含んでいるケーブルまたは電気機器の使用条件で、その絶縁材の中に安定に分散させておくのに十分な、その絶縁性重合体との化学的親和性を示す分子部分を意味する。

【0061】本発明の目的における親水性部分とは、その添加剤をその絶縁性重合体に分散させるかまたは混合した時、その添加剤を、その絶縁材を含んでいるケーブルまたは電気機器の使用条件で、その絶縁材の中に安定に分散させておくのに十分な、水との化学的親和性を示

す分子部分を意味する。

【0062】本発明の一つの実施態様において、親水性を有する添加剤は、その絶縁材の硬化中に電気絶縁材料にグラフトされる。本発明のこの実施態様で用いられる材料の例に含まれるのは、アリルエトキシ誘導体、例えば、アイ・シー・アイ社（ICI）で製造されているアトポール（ATPOL）HD863である。

【0063】本発明のもう一つの実施態様において、本発明で用いられる抗トリリー劣化添加剤は、親水性添加剤の利点を保持しながら、その添加剤とポリオレフィンとの相溶性を改善するために、親水性部分と疎水性部分を併有している。

【0064】この添加剤の親水性部分は、望ましくは極性単位、より望ましくは直鎖アルケンオキシド単位、最も望ましくはエチレンオキシド単位から選ばれる。この添加剤の疎水性部分は、望ましくは、殆ど若しくは全く極性を有しない単位、より望ましくはヒンダード・アルケンオキシド単位、最も望ましくはプロピレンオキシド単位から選ばれる。

【0065】本発明の方法による望ましい添加剤は、エチレンオキシドプロピレンオキシド共重合体から選ばれる。この共重合体は、ランダム、交互若しくはブロック共重合体のいずれの構造でもよい。これら共重合体は、例えば、バスフ社（BASF）からプルロニック（PLURONIC）、またはアイ・シー・アイ社からシンパーロニック（SYNPERONIC）という商品名で市場から入手できる。

【0066】本発明の組成物は、橋架け剤、酸化防止剤、充填材、加工助剤、潤滑剤および顔料などの追加成分を含むこともある。本発明の組成物に添加されて利用できる材料の範囲は、限定的ではないが、その組成物の絶縁性に悪影響及ぼさない材料である。

【0067】本発明で用いられる橋架け剤に含まれるのは、ジクミルベルオキシド、ビス（tert-ブチルベルオキシ-イソプロピル）ベンゼン、tert-ブチルクミルベルオキシド、それらの混合物および類似物のような有機ベルオキシドから選ばれる過酸化化合物系架橋剤である。

【0068】本発明で用いられる酸化防止剤に含まれるのは、重合型トリメチルジヒドロキノリン、4, 4'-チオビス（3-メチル-6-tert-ブチル）フェノール、ペンタエリトリル-テトラキス〔3-（3, 5-ジ-tert-ブチル-4-ヒドロキシフェニル）プロピオネート〕および2, 2'-チオジエチレンビス-〔3-（3, 5-ジ-tert-ブチル-4-ヒドロキシフェニル）プロピオネート〕、それらの混合物および類似物である。

【0069】本発明で用いられる充填材は、ガラス粒子、ガラス繊維、焼結粘土、タルク、それらの混合物および類似物である。本発明で用いられる加工助剤は、ステアリン酸カルシウム、ステアリン酸亜鉛、ステアリン

酸、パラフィンワックス、それらの混合物および類似物である。

【0070】

【実施例】以下の実施例は、ここで説明されるように本発明を限定するとを意図するものではない。

【0071】実施例1（対照）

実施例1は、トリ遅延添加剤を含まない橋架けポリエチレン（XLPE）対照試料である。この材料は、従来技術の添加剤および本発明の添加剤を比較するための基準を提供する。

【0072】この対照用の絶縁材料は、100部の低密度ポリエチレン：エクソン社（Exxon）からのエスコネン（ESCORENE）LD400を、0.34部（重合体100部当たり）のフェノール系酸化防止剤：フレキシス社（Flexis）からのケーブル用品種サントノックス（SANTONOX）Rおよび2.20部（重合体100部当たり）のジクミルペルオキシド：ハーキュリーズ社（Hercules）からのダイカップ（DICUP）と配合して調製された。

【0073】実施例2・4（対照）

これら絶縁材料の各々は、上の実施例1で説明した組成物に、以下に説明する添加剤を0.50部（重合体100部当たり）添加して調製された。

【0074】実施例2および3では、米国特許第4,370,517号の方法に従って、エトキシアクリレート添加剤が添加された。これら添加剤の基本構造は：

【化1】

$$\text{CH}_2=\text{C}(\text{CH}_3)\text{COO}-(\text{CH}_2\text{CH}_2\text{O})_n\text{CO}-\text{C}(\text{CH}_3)=\text{CH}_2$$
であり、ここで $\text{CH}_2=\text{C}(\text{CH}_3)\text{COO}-$ は、以下EOと呼ばれるエチレンオキシド基である。

【0075】これらの添加剤は、ペルオキシド架橋時に、その分子鎖の両端（即ち、その不飽和末端）でポリエチレンにグラフトされる。

【0076】実施例2、3の両添加剤は、クレイバレー社（Cray Valley）により、サートマー（Sartomer）の名前で供給された。

【0077】実施例2では、 $n=13$ 、即ち13個のEO基を有するサートマー252が用いられた。実施例2では、その添加剤分子中の、エステル基含有量は12%、EO含有量は79%、そして、その総酸素は35モル%である。

【0078】実施例3では、 $n=3$ 、即ち、3EO基を有するサートマー205が用いられた。

【0079】実施例3では、その添加剤分子中の、エステル基含有量は31%、EO含有量は46%、そして、その総酸素は34モル%である。

【0080】実施例4では、米国特許第4,305,849号の方法によるポリエチレングリコール添加剤を使用した。

【0081】この添加剤の構造は、

【化2】

である。
$$(\text{CH}_2\text{CH}_2\text{O})_n$$

【0082】この試験した添加剤は、アルドリッチ社（Aldrich）によりPEG8000の商品名で供給された。この材料の総酸素含有量は36.4%である（添加剤分子中で大体）。平均分子量は約8000である。

【0083】実施例5・8

実施例5・8は、本発明の方法による電気絶縁材料である。

【0084】これら絶縁材料の各々は、上の実施例1で説明した組成物に、以下に説明する添加剤を0.50部（重合体100部当たり）添加して調製された。

【0085】実施例5では、アリルエトキシ誘導体が添加された。

【0086】この添加剤の基本構造は：

【化3】

である。
$$\text{CH}_2=\text{CHCH}_2\text{O}-(\text{CH}_2\text{CH}_2\text{O})_{12}\text{H}$$

【0087】試験されたこの添加剤は、アイ・シー・アイ社からアトボールHD863の名前で供給された。そのEO含有量は90%で、総酸素含有量は35%である（添加剤分子中で大体）。

【0088】この単量体は、ペルオキシド架橋時にポリエチレンにグラフトするが、その分子鎖の一端（即ち、その不飽和末端）だけがグラフトし得る。

【0089】実施例6と7は、それぞれ80%EO単位、および50%EO単位を有するエチレンオキシ・プロピレンオキシ共重合体である。

【0090】これら添加剤の基本構造は、

【化4】

であり、ここで、 $\text{H}-(\text{CH}_2\text{CH}_2\text{O})_m-(\text{CH}_2\text{CH}(\text{CH}_3)\text{O})_n-\text{H}$ は、以下POと呼ばれるプロピレンオキシド基である。

【0091】試験されたこの添加剤は、バスケ社からブルロニックの名前で供給された。

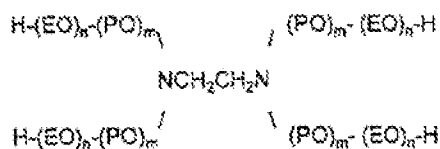
【0092】実施例6では、添加剤は、その添加剤分子中、EO/PO比80/20で酸素含有量約34.6%のブルロニック6800であった。平均分子量約8500であった。

【0093】実施例7では、添加剤は、その添加剤分子中、EO/PO比50/50で酸素含有量約32%のブルロニック10500であった。平均分子量約6500であった。

【0094】実施例8は、次の構造を有する、エトキシ／プロポキシ・ジアミン誘導体材料（ジエチルアミン・エトキシ／プロポキシレート）である。

【0095】

【化5】



この材料のn/m比は40/60であった。

【0096】試験されたこの添加剤はバسف社からテトロニック904の名前で供給された。この添加剤は、6700 (g/モル) の平均分子量、40%のEO含有量および30%の総酸素含有量 (添加剤分子中で大体) を有する。

【0097】実施例9

上の試料を、EFI試験法に従って試験した。エッチ、ファレモおよびイー、イルドスタット (H. Farem o and E. Ildstadt) “水トリーの加速成長EFI試験法” IEEE, 1990、に説明されている、EFI試験法に従って試験した。

【0098】上述の電気絶縁材組成物は、記した全ての添加剤をポリオレフィン絶縁性マトリックス、即ちポリエチレンに溶解混合することにより得られた。次いで、

この混合物は、実験室用ブラベンダー (Brabender) 二軸混合機で、その融解した成分の温度、即ち、約130℃の温度で加工された。硬化は約180℃で行われた。

【0099】劣化を調べるために用いた二つの絶縁シールドは、ボレアリス社 (Borealis) からの半導電性材料、LE0592で作られた。

【0100】試験実施例に用いられた劣化条件は、以下の通りであった：

- a) 温度 70℃連続加熱
- b) 電気応力 5kV/mm, 50Hz a. c.

タップ水 (出したての水道水) が、試験片カップに保持された。

【0101】10日および30日劣化後 (一例では180日)、絶縁破壊強さ (Eb) を測定した。劣化試料の値を未劣化試料と比較して、これら材料の水トリー抵抗性能を求めた。試験結果を下の表1にまとめて示した。

【0102】

【表1】

表1

| 実施例 | 添加剤のタイプ | 商品名 | 供給者 | 電気の絶縁破壊 (kV/mm) | | | | |
|-----|-----------------------------|-----------------|------------------|-----------------|-----------|----|-----|-----------------|
| | | | | 初期 | 劣化経過後 (日) | | | 保持値 30日後 (%) |
| | | | | | 10 | 30 | 180 | |
| 1 | 無し | エスコレン LD400 | Exxon | 106 | 60 | 46 | — | 43 |
| 2 | *アクリレート (n) エトキシ誘導体、n=13 | サートマー 252 | Cray - Valley | 124 | 82 | 80 | — | 64 |
| 3 | *アクリレート (n) エトキシ誘導体、n=3 | サートマー 205 | Cray - Valley | 117 | 62 | 51 | — | 43 |
| 4 | *PEG | PEG8000 | Aldrich | 107 | 83 | 70 | — | 65 |
| 5 | アリル (n) エトキシ 誘導体、n=12 | アトポール HD863 | ICI | 110 | 86 | 79 | — | 72 |
| 6 | EO/PO=80/20 | ブルロニック 6800 | BASF | 110 | 110 | 98 | 85 | 89 |
| 7 | EO/PO=50/50 | ブルロニック 10500 | BASF | 115 | 89 | 94 | — | 83 |
| 8 | エトキシ/プロポキシ・ ジアミン誘導体 | テトロニック 904 | BASF | 105 | 85 | 81 | — | 77 |

*従来技術の絶縁添加剤

【0103】実施例10

実施例1、4および6の添加剤の親水性を、80℃で相対湿度100%に調整した部屋の中での吸水量を測定することにより評価した。

【0104】実施例1、4および6の組成物を、圧力200バール、温度180℃で30分間、加圧成形および橋架けして、200×200mm、厚み1.5mmの板

を調製した。架橋時の副生物を除去するために、これら板状試料を90℃で3日間熱処理した。これら板状試料を、温度80℃で相対湿度100%に調整した部屋の中に置いた。水分含有量の試験は、カール・フィッシャー (Karl-Fisher) 試験機を用いて行った。結果を下の表2に示した。

【0105】

【表2】

表2

| 測定時間 (時間) | 実施例1 (ポリエチレン) | 実施例4 (ポリエチレン およびPEG) | 実施例6 (ポリエチレンおよび EO/PO共重合体) |
|--------------|------------------|----------------------------|----------------------------------|
| | 水分含有量(ppm) | 水分含有量(ppm) | 水分含有量(ppm) |
| 19 | 2200 | 6500 | 5600 |
| 43 | 2600 | 7560 | 6570 |
| 115 | 2800 | 11420 | 7050 |
| 211 | 3500 | 19740 | 7730 |
| 355 | 3900 | 21730 | 8150 |

【0106】表2は、添加剤の存在により、純粋のポリエチレンに比べて、その重合体に一定程度の吸水性（即ち、一定量の親水性）が提供されることを示している。

【0107】特に、純粋のポリエチレンでの水分含有量は、比較的急速に増加する初期の期間（約100時間続く）の後、100時間当たり約450～500ppmのように非常にゆっくり、終りまで増加する。

【0108】実施例4の対照組成物では、水分含有量は、試験の全期間にわたって実質的に、規則的に増加し、その速度は、純粋のポリエチレンの場合より大きい。

【0109】特に、実施例4の対照組成物は、100時間当たり約4000ppm以上増加し、安定化する傾向を示さない。

【0110】対照的に、本発明の実施例6の組成物は、最初の100時間の間は純粋のポリエチレンより急速に（実施例4の場合と同程度）水分含有量が増加するが、その後、よりゆっくりした（純粋のポリエチレンに似た速度）水分含有量の増加を示した。

【0111】表2に示した結果を、表1に示した結果と比較することにより、そのコンパウンドの一定量の親水性は、電気的絶縁破壊強さの低下を抑えるのに有用であるが、この性質の継続する増加若しくは大きい増加は、この目的にとって有用でないことが分かる。

【0112】さらに、その添加剤の過剰な親水性またはポリオレフィン組成物中の添加剤の過剰な量、に起因する大き過ぎる水分吸収性は、その組成物の $\tan \delta$ の値を増大させ、これは電力損失につながるもので、ケーブル絶縁材には許容できない。

【0113】この技術分野で知られているように、交流電流がその中を流れるケーブルの電気絶縁体は、損失の起きる場所である。即ち、電流を示すベクトルは、電圧を示すベクトルに対して角度 $\phi = 90^\circ - \delta$ だけ位相がずれている。事実、インダクタンスとキャパシタンスを含んでいる、無効（リアクティブ）タイプの電気回路では、有効電力P（ワット）は、 $P = VI \cos \phi$ （式中、 ϕ は電流と電圧の位相差）で定義される。

【0114】良好な絶縁体の場合のように角度 δ が非常に小さい場合、 $\tan \delta = \cos \phi$ である。角度 δ は、

損失角と定義され、 $\tan \delta$ は損失率と定義される。交流電流ケーブルの場合、 $\tan \delta$ が有意に大きいと送電される総電力量が減少する。

【0115】実施例11

添加剤の相溶性、即ち、その添加剤がその重合体の内部の場所に残る能力を評価した。

【0116】実施例6の電気絶縁組成物を含む試料を、6か月劣化処理した実施例9の電気絶縁破壊強さ試験に用いた後で、赤外スペクトル分析法により、存在する添加剤の量がどの程度減少しているかを測定した。8回測定し、最大の減少率が10%に達せず、未劣化試料より平均で約5%減少した。

【0117】実施例4の組成物では、対照劣化測定を基に、添加剤の損失速度は、実施例6の試料より約4倍大きいと評価された。

【0118】表1に、ポリオレフィン重合体マトリックスと相溶性である疎水性部分を有する（実施例6、7、8）か、若しくはポリオレフィン重合体マトリックスにグラフトするのに適した部分を有する（実施例5）添加剤で、極めて優れた電気絶縁破壊維持値が得られることが示されている。

【0119】本発明の態様に従って、得られるこの極めて優れた電気絶縁破壊維持値は、一部は、その添加剤が、ポリオレフィンマトリックスに（化学的相溶性、即ち、疎水性により、若しくは、グラフト反応のような化学結合により）連結する能力が高いことに起因すると信じられる。

【0120】これは、ポリオレフィンマトリックス内部での添加剤の実質的なマイグレーションを防ぎ、そして、水トリーの生成を引起す構造欠陥としてそれ自身が作用し得る水の蓄積部位の生成を防ぐと信じられる。

【0121】実施例2と3では、親水性部分と相溶性部分が存在するが、これらの低分子量アクリレート単量体（共に、ポリオレフィンマトリックスにグラフトするのに適している）では比較的低い結果が得られたが、これは、その添加剤の親水性部分の移動度を考慮して説明できる。

【0122】これらの添加剤は、ポリオレフィンマトリックスに導入され、そしてグラフトされた場合、その添

加剤の親水性部分が拡散する水と接触する能力が限られているために、移動度が不足する；即ち、その結合した鎖数の末端が、その添加剤の親水性部分が拡散する水分子と接触する能力を制限する。

【0123】これとは対照的に、本発明の一つの末端でグラフトする添加剤は、主鎖中の化学的に結合した位置から空間的に離れた親水性部分を有しており、それにより、重合体の十分大きい領域で、拡散する水と接触するのに十分な移動度が維持される。

【0124】実施例12

上の実施例1～8の各々について、その重合体中での添加剤の親水性部分の移動度を、その添加剤を含む電気絶縁性組成物のぬれ性を測定することにより評価した。

【0125】特に、これら添加剤を含む組成物のぬれ性の値が比較的高いのは、その添加剤の親水性部分の移動

度が対応して高く、表面に容易に到達して水と接触し、より広い面積に分布し得るためであると考えられる。

【0126】実施例1、4および6の組成物を用いて、上の実施例10に説明したようにして、試験板を作った。

【0127】ぬれ性は、ASTM D724-45に説明された方法に従い、紙の代りに、この試験板を用いて接触角値を測定することにより求めた。試験液として、出したての水道水を使用した。

【0128】残りのコンパウンドを用い、接触角値を添加剤の分子構造を理論的に考慮して推定した。結果を表3に示す。

【0129】

【表3】

表3

| 実施例 | 添加剤のタイプ | 接触角の値 |
|-----|-------------------------|--------|
| 1 | 無し（純架橋ポリエチレン） | 90 |
| 2 | *アクリレート(n) エトキシ誘導体、n=13 | 約80 |
| 3 | *アクリレート(n) エトキシ誘導体、n=2 | 約85-90 |
| 4 | *PEG | 77 |
| 5 | アリル-(n)エトキシ誘導体、n=12 | 約70 |
| 6 | EO/PO=80/20 | 64 |
| 7 | EO/PO=50/50 | 約70 |
| 8 | エトキシ/プロポキシ・ジアミン誘導体 | 約65-70 |

【0130】かくして、本発明では75°以下の接触角を有する組成物が望ましい。より望ましくは、73°以下、そして最も望ましいのは70°以下の接触角を有する組成物である。

【0131】表3に示した値は、それら組成物中の添加剤の特定の含有量（0.5%）に関係があると見られるに違いない；添加剤の量が多ければ、ぬれ性は増加し得るが、添加剤の量が過剰になると、電気ケーブルには許

容できないような高い吸水率が得られる。

【0132】実施例14

実施例6と7の組成物を用い、その添加剤の量を変えて、上に説明したEFIモデルに従って試料を調製し30日劣化後に試験した。結果を表4に示した。

【0133】

【表4】

表4

| 架橋ポリエチレン 中の添加剤の濃度 (%) | 30日劣化後の電気絶縁破壊 (kV/mm) | |
|-----------------------------|--------------------------|--------------------|
| | 共重合体EO/PO 80/20 | 共重合体EO/PO 50/50 |
| 0.1 | 65 | — |
| 0.2 | 88 | 71 |
| 0.5 | 98 | 94 |
| 1.0 | 105 | 101 |
| 1.6 | — | 105 |

【0134】実施例14

AEIC CS5-94の仕様に従い、次の構造を有するケーブルを作った：ケーブル・タイプ：1/0AW

G、絶縁厚さ：175ミル（4.45mm）、

電圧15kV用

導線の断面積

=53.5mm²

導線の直径 = 9.30 mm
 内部半導電層の外径 = 10.10 mm
 絶縁層の外径 = 19.00 mm
 外部半導電層の外径 = 21.00 mm
 金属スクリーンは、直径1.6 mmの6本の均一な間隔で配置された銅製ワイヤで作られ、外シースは用いられなかった。導線は、1.9 mmのアルミニウムワイヤで作られた標準導線であった。導線の内部には充填材は使用しなかった。

【0135】絶縁材のタイプ：第1ケーブルの絶縁材は、実施例6の組成物で作られ、第2ケーブルの絶縁材は、実施例1の組成物（基準、純XLPE）で作られ

た。

【0136】このケーブルは、まずAEIC CS5-94の仕様に従って、14サイクルの熱負荷処理をし、次いで加速水トリイ劣化試験法（AWTT）で試験した。

【0137】120日劣化後、交流絶縁破壊強さ（kV/mm）を測定した（平均絶縁破壊強さは、当該電圧の値を絶縁層の厚さで割って求めた）。試験の結果を下の表5に示した。

【0138】

【表5】

表5

| 絶縁材のタイプ | 平均AC絶縁破壊強さ（kV/mm） | |
|---------|-------------------|-------------------|
| | 最初の値 （繰返し熱処理後） | 120日AWTT 劣化処理後 |
| 実施例1 | 47 | 20 |
| 実施例6 | 45 | 43 |

【0139】実施例6のコンパウンドの組成物では、実質的な、絶縁破壊強さの減衰は見られないが、純粋のXLPEでは50%以上の減衰が見られた。上の結果は、実施例9のEFIモデルでの試験と良く一致し、対応する結果が、他の試験した組成物を含むケーブルでも期待できる。

【0140】AWTT試験後、実施例6のコンパウンドを用いたケーブルについて、添加剤の含有量を測定した。120日の劣化後、元の値（0.5%）に比べて、添加剤の濃度に有意な変化は見られなかった。

【0141】本発明の方法による組成物の良好な水トリイ抵抗性は、

- a) その添加剤の親水性、即ち、そのマトリックス中を拡散する水をブロックする能力；
- b) その添加剤と絶縁性重合体マトリックスとの相溶性、即ち、添加剤のマトリックス中での一定で且つ均等な分布を可能にする、その添加剤のマトリックスに対する親和性；および
- c) 親水性部分の移動度、即ち、拡散する水に到達するその能力；が組合されて最終の結果が得られる、ところの、これら性質のバランスに因ると信じられる。

【0142】上で考察したように、本発明の一つの態様で、その結果に及ぼす、ぬれ性の効果は添加剤のマトリックス中での制御された“移動度”に関係すると信じられる（即ち、その添加剤若しくは少なくともその親水性部分が拡散する水分子と接触するのに十分な程度には動くが、添加剤それ自身のマイグレーションを許し、その結果、水および添加剤がマトリックス中でクラスタ若しくは微小滴を生成するか、または、の添加剤が終りまで“洗い出される”程には自由過ぎない、程度の移動度）。

【0143】本発明の望ましい電気絶縁材組成物は、その組成物の水分含有量が、純粋なポリオレフィンの水分含有量より（同じ劣化状態で）少なくとも10%以上大きく、そして、80℃で、100から400時間の間100%の相対湿度に曝した時、50%以上増加しないところの、制御された親水性を有する添加剤を含んでなる。

【0144】本発明の望ましい電気絶縁材組成物はさらに、5kV/mmの電気応力下、70℃で水中6か月劣化処理した後で、その組成物中の添加剤の残留濃度が、元の含有量の30%未満にならないところの、制御された親水性を有する添加剤によって特性化される。

【0145】本発明の望ましい電気絶縁材組成物はさらに、所定量の添加剤が、ASTMD724-45の方法により測定したそのコンパウンド表面での水の接触角が約75°未満である電気絶縁材組成物のぬれ性を提供するような制御された移動度を有する添加剤を含んでなる。

【0146】本発明のさらなる態様によれば、この添加剤は、ケーブル絶縁層中だけでなく、例えば、内・外半導電層、若しくは、導線（その中では、添加剤は、充填用組成物の一成分として挿入される）のような、ケーブル中の他の場所でも、本発明の結果を得るために、この技術分野の習熟者によって決めることができる適切な量用いいることができる。

【0147】本明細書に開示された本発明の仕様および手法を考慮すれば、本発明の他の実施態様が、この技術分野の習熟者には明らかになるであろう。この明細書と実施例は、単に例示するためのものであり、本発明の真の範囲と精神は、特許請求の範囲によって示されるものである。

【図面の簡単な説明】

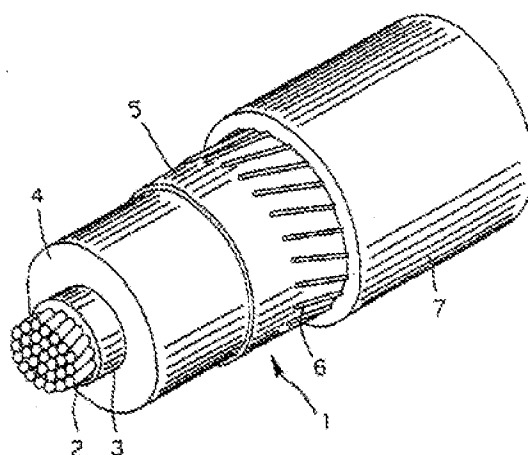
【図1】図1は、電気ケーブルの透視図である。

【符号の説明】

- 1 絶縁電気ケーブル
- 2 導線
- 3 内部副層

- 4 絶縁層
- 5 外部副層
- 6 金属スクリーン
- 7 シース（またはジャケット）

【図1】



フロントページの続き

(51) Int. Cl.⁶

C 0 8 L 23/00

71/02

識別記号

F I

C 0 8 L 23/00

71/02

(71)出願人 591011856

P i r e l l i C a v i e S i s t
e m i S . p . A

(72)発明者 ルカ・カステラーニ

イタリア共和国ミラノ、コルシコ、ヴィ
ア・コペルニコ 19/ディ

(72)発明者 ルイズ・ホセ・ダカル

ブラジル連邦共和国サン・パウロ、サント
ス、ヴィア・ベルミロ、ルア・アントニ
オ・ベント・ド・アモリム 15, アプト
12

(72)発明者 ヴァレリア・ガルシア

ブラジル連邦共和国サン・パウロ、ヴィ
ラ・アルビナ、ルア・ジュスティニアーノ

337